♠ 表現 $\Gamma_{x,y,z}$ ♠

点群の指標表の一番下の行に$\Gamma_{x,y,z}$と記された表現の指標が示されていることがあります。これは分子の振動を解析する時などに使うと便利です。以下では表現$\Gamma_{x,y,z}$の説明をします。

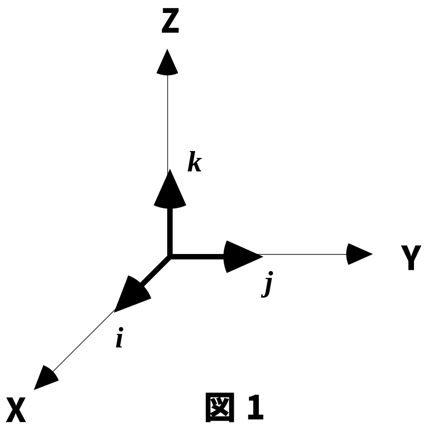

図 1

第5章では３次元の直交座標を表わす基底ベクトルとして単位ベクトルのセット$\{\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3\}$を使い，また第9章では同じセットを$\{\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}\}$と表わしました。（図9.7)。左の図 1 を見てください。この基底ベクトルのセットを使って群の対称操作の表現行列を求める作業は本文中で何度も行いました。ここでは，始めは，その表現を$\Gamma_{i,j,k}$と書いて，対称操作 C_n, σ, i, S_n の指標の計算をします。

(a) 回転 C_n

Z 軸の回りの角度αの回転については，第5章で$\{\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3\} \equiv \{\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}\}$ を基底にした行列表現が求めてあります：

$$C(\alpha)(\boldsymbol{i} \quad \boldsymbol{j} \quad \boldsymbol{k}) = (\boldsymbol{i} \quad \boldsymbol{j} \quad \boldsymbol{k})\boldsymbol{D}(C(\alpha))$$

$$\boldsymbol{D}(C(\alpha)) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

その指標は

$$\chi(\boldsymbol{D}(C(\alpha))) = \cos\alpha + \cos\alpha + 1 = 2\cos\alpha + 1$$

したがって，回転 C_n $(\alpha = 2\pi/n)$ については

$$\chi(C_n) = 2\cos(2\pi/n) + 1 \qquad (1)$$

$n = 2,3,\cdots\cdots,8$ までを表にすれば

	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
α	$2\pi/2$	$2\pi/3$	$2\pi/4$	$2\pi/5$	$2\pi/6$	$2\pi/7$	$2\pi/8$
$\cos\alpha$	-1	$-1/2$	0	$c(2\pi/5)$	$1/2$	$c(2\pi/7)$	$\sqrt{2}/2$
$2\cos\alpha + 1$	-1	0	1	$2c(2\pi/5) + 1$	2	$2c(2\pi/7) + 1$	$\sqrt{2} + 1$

$c(\alpha) = \cos\alpha$

今まではZ 軸を回転軸に取って計算してきましたが，表現$\Gamma_{i,j,k}$の指標の値は回転軸の選び方には依存しません。はじめの直交座標$\{\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}\}$から別の直交座標$\{\boldsymbol{i}', \boldsymbol{j}', \boldsymbol{k}'\}$には直交変換で移れますし，群の表現行列の指標はその直交変換では変らないことは5.6 と6.5の議論から明らかです。

ところで，普通は$\Gamma_{i,j,k}$の代りに$\Gamma_{x,y,z}$と書くのが習慣です。$\{x, y, z\}$を，１つのベクトルの３つの成分としてではなく，基底関数のセットと看做すと，7.2で説明したように，群の表現の基底としては，$\{\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}\}$と全く同じように変換するからです。したがって，（ 1 ）の結果は次のように書くことが出来ます：

$$\chi[\Gamma_{x,y,z}(C_n)] = 2\cos(2\pi/n) + 1 \qquad (1')$$

(b) 鏡映 σ $(\sigma_h, \sigma_v, \sigma_d)$

まず，図 1 のXY面を鏡映面にとれば

$$\boldsymbol{i} \to \boldsymbol{i}, \quad \boldsymbol{j} \to \boldsymbol{j}, \quad \boldsymbol{k} \to -\boldsymbol{k}$$

ですから

$$\sigma(\boldsymbol{i} \quad \boldsymbol{j} \quad \boldsymbol{k}) = (\boldsymbol{i} \quad \boldsymbol{j} \quad \boldsymbol{k})\boldsymbol{D}(\sigma)$$

$$\boldsymbol{D}(\sigma) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$\{\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}\}$ の代りに $\{x,y,z\}$ を基底関数と看做すと

$$\sigma(x \quad y \quad z) = (x \quad y \quad z)\boldsymbol{D}(\sigma)$$

と書いてもよろしい。したがって

$$\chi\left[\Gamma_{x,y,z}(\sigma)\right] = 1 \qquad (2)$$

ところで，点群の対称操作としては $\sigma_h, \sigma_v, \sigma_d$ の区別がありますが，回転操作 C_n の場合と同じように，（２）の指標の値は鏡映面の空間的位置には依存しないので，$\sigma_h, \sigma_v, \sigma_d$ のどれについても（2）が成り立ちます。

（c） 反転 i

明らかに

$$\boldsymbol{i} \to -\boldsymbol{i} \quad \boldsymbol{j} \to -\boldsymbol{j} \quad \boldsymbol{k} \to -\boldsymbol{k}$$

$$\boldsymbol{D}(i) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

ですから

$$\chi\left[\Gamma_{x,y,z}(i)\right] = -3$$

（d） 回映 S_n

回映操作 S_n は

$$S_n = \sigma_h C_n$$

と表わせますから

$$\boldsymbol{D}(S_n) = \boldsymbol{D}(\sigma_h)\boldsymbol{D}(C_n)$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(2\pi/n) & -\sin(2\pi/n) & 0 \\ \sin(2\pi/n) & \cos(2\pi/n) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos(2\pi/n) & -\sin(2\pi/n) & 0 \\ \sin(2\pi/n) & \cos(2\pi/n) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

したがって

$$\chi\left[\Gamma_{x,y,z}(S_n)\right] = 2\cos(2\pi/n) - 1 \qquad (3)$$

$n = 2,3,\cdots\cdots,8$ までを表にすると

S_n	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8
$2\cos(2\pi/n)-1$	-3	-2	-1	$2c(2\pi/5)-1$	0	$2c(2\pi/7)-1$	$\sqrt{2}-1$

ここで $i = S_2$ であることに注意してください。

点群の指標表に表現 $\Gamma_{x,y,z}$ の指標が与えられていない場合には，９.４で述べたように，基底関数 x,y,z に対する指標を足し合わせることで得られます。例えば，$\boldsymbol{C}_{3v}$ では z を基底とする１次元表現 A_1 の指標と (x,y) を基底とする２次元表現 E の指標を足し合わせて，表現 $\Gamma_{x,y,z}$ の指標は $3,0,1$ と求められます。

$\boldsymbol{C}_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	(x, y)
$\Gamma_{x,y,z}$	3	0	1	